

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Dezember 2000 (14.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/75274 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00, (72) Erfinder; und
1/29, 1/83 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAIER, Hans, Jür-
gen [DE/CH]; Kapellstrasse 4, CH-8636 Oberholz ob Wald
(CH).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04981 (74) Anwälte: WENGER, René usw.; Hepp, Wenger & Ryffel
AG, Friedtalweg 5, CH-9500 Wil (CH).
- (22) Internationales Anmeldedatum:
31. Mai 2000 (31.05.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
99111217.8 8. Juni 1999 (08.06.1999) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): GREITHER, Peter [DE/CH]; Rätenbergstrasse 26,
CH-9533 Kirchberg (CH).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CAPSULE CONTAINING DETERGENTS

(54) Bezeichnung: DETERGENZIEN ENTHALTENDE KAPSEL

(57) Abstract: The invention relates to capsules containing detergents for releasing the same during a cleaning process. Said capsules contain at least one surfactant of the formula $[R_1-O-(CH_2-CH_2-O)_n-L] \cdot [R_2-NR_4H-R_3]^+$ selected from mono, di or trialkanolammonium salts of alkyl ether sulphates, with a molecular weight of at least 200 g/mol, preferably at least 300 g/mol. In said formula, R_1 represents a hydrocarbon radical, comprising at least 6 carbon atoms; n represents a whole number between 1 and 8; L represents $-SO_3$; R_2 is a linear or branched alcohol group, comprising between 1 and 10 carbons and at least one hydroxyl group; R_3 and R_4 are identical or different and are selected from the group consisting of hydrogen, linear and/or branched alcohol groups, containing between 1 and 10 carbon atoms and at least one hydroxy group and linear and/or branched alkyl groups with between 1 and 10 carbon atoms. The surfactant can be present either in the capsule jacket or the capsule fill material, or both. The inventive capsule has a high proportion of detergent substances. The capsule jacket material is preferably a macro-molecular native natural substance and/or is chemically and/or physically modified, preferably gelatine.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung offenbart Detergenzien enthaltende Kapseln zum Freisetzen von Detergenzien während eines Reinigungsprozesses, umfassend mindestens ein Mono-, Di- bzw. Trialkanolammonium-Salze der Alkylethersulfate mit einem Molekulargewicht von mindestens 200 g/mol bevorzugt mindestens 300 g/mol, wobei R_1 für einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen steht, n eine ganze Zahl zwischen 1 und 8 ist; L für $-SO_3$ steht; R_2 eine lineare oder verzweigte Alkohol-Gruppe ist mit Kohlenstoffen im Bereich von 1 bis 10 und mindestens einer Hydroxylgruppe, R_3 und R_4 gleich oder ungleich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, linearen und/oder verzweigten Alkohol-Gruppen mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 1 bis 10 und mindestens einer Hydroxygruppe, und linearen und/oder verzweigten Alkylgruppen mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 1 bis 10. Das Tensid kann dabei sowohl in der Kapselhülle als auch im Kapselfüllgut oder in beiden vorhanden sein. Die erfindungsgemässe Kapsel hat einen hohen Anteil waschaktiver Substanzen. Das Kapselhüllmaterial ist bevorzugt ein makromolekularer nativer und/oder chemisch und/oder physikalisch modifizierter Naturstoff, bevorzugt Gelatine.

WO 00/75274 A1

Detergenzien enthaltende Kapsel

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Detergenzien enthaltende Kapseln und auf ein Verfahren zur Herstellung dieser Kapseln.

Verkapselte Detergenzien- bzw. Detergenzienzusammensetzungen sind für die unterschiedlichsten Anwendungsbereiche beschrieben worden. Die Vorteile der Verkapselung liegen in einer exakten Dosierung selbst hochkonzentrierter Detergenzien. Gleichzeitig bietet die Kapsel Schutz vor toxischen oder allergenen Reaktionen, die bekanntermassen besonders bei Kontakt mit hochkonzentrierten chemischen Substanzen auftreten können. Darüberhinaus gewährleistet eine solche Lieferform einfachste Handhabung und Anwendung für den Verbraucher.

EP 339 702 bezieht sich auf verkapselte, nichtwässrige, flüssige Detergenzienzusammensetzungen, bei der eine strukturbildende Verbindung, ein sog. "structurant", das Absetzen von in den organischen Lösungsmitteln dispergierten Feststoffteilchen verhindert. Das "structurant" ist gemäss Verweis auf EP 466 199 eine Säure. Der für Waschprozesse optimale pH von 7 bis 9 kann somit nicht befriedigend eingestellt werden. Die Detergenzienzusammensetzung enthält weiterhin proteolytische Enzyme. Die Anwesenheit von Feststoffen macht weiterhin entsprechende Mengen an Lösungs- bzw. Dispergiermitteln notwendig, wodurch der Gehalt waschaktiver Substanzen in der Detergenzienzusammensetzung sehr gering ausfallen kann.

DE 43 01 358 richtet sich auf eine Gelatinekapsel, welche ein pastöses Körper- und/oder Textilwaschmittel einschliesst. Das Waschmittel enthält 45% bis 60% eines Alkyl-diglykoethersulfat-natriumsalz auf Basis nativer Fettalkohole, 10% bis 20% Dinatriumfettalkoholpolyglycoethersulfosuccinat, 3% bis 5% Dinatriumalkylsulfosuccinat, wobei sich der Alkylrest von einer pflanzlichen Fettsäure ableitet, 3% bis 5% nicht ionogenes Fettsäurealkylolamid, insbesondere Kokosfettsäure-Isopropanolamid, 2% bis 4% Lanolin-Sulfosuccinat, 0,1% Zitronensäure und 0,1% Konservierungsmittel. Der Kapselinhaltsstoff darf nicht mehr als 5% Wasser enthalten. Die Waschleistung des Waschmittels ist unzureichend. Die Gelatinekapsel zeigt nicht die Lagerstabilität, die für die durchschnittliche Lagerdauer im Einzelhandel erforderlich ist.

US 3,528,925 offenbart flüssige Detergenzien enthaltende Kapseln, deren Inhalt zu wenigstens 85% aktiv ist. Diese Zusammensetzung besteht im wesentlichen aus 33% bis 65% Alkylarylsulfonsäure mit einer C₄-C₁₆ Alkylgruppe und einer Arylgruppe, welche aus Benzyl-, Naphtyl- oder Phenyl- ausgewählt wird, 8 bis 36,5% nicht-ionische, oberflächenaktive Substanzen und 20% bis 59% Alkanolamin oder Alkylamin, wobei die Alkyl oder Alkanolgruppe 2 bis 6 C-Atome enthält. Die Zusammensetzung darf nicht mehr als 1% Wasser enthalten. Alkylphenylsulfonsäuren und Alkyl-naphthylsulfonsäuren sind aufgrund des Arylanteils nur schwer biologisch abbaubar und deshalb als Tensidkomponenten in Detergenzienzusammensetzungen unerwünscht.

Gemäss US' 925 darf die Alkylarylsulfonsäure nicht in ihr korrespondierendes Salz überführt werden, womit der pH-Wert des Kapselinhalts primär nach diesen Erfordernissen eingestellt wird und nicht entsprechend den pH-Werten, welche für eine optimale Waschleistung notwendig sind.

Ein weiterer Nachteil besteht in der Schwerlöslichkeit der Calciumsalze der Alkylarylsulfonsäuren. Tenside aus dieser Klasse führen aus diesem Grund entweder ab einer gewissen Wasserhärte durch Verkrusten im Gewebe zu steifen Textilien oder es sind Zusatzstoffe zur Wasserenthärtung notwendig, die wiederum den Gehalt waschaktiver Substanzen in der Detergenzienzusammensetzung heruntersetzen.

EP 0 261 754 und US 4,597,885 beziehen sich auf einen in einer Gelatinkapsel eingeschlossenen Schaumbadezusatz. Der Badezusatz enthält über 30% eines Schaumbildners aus der Gruppe der Aminsalze langkettiger Alkylethersulfate, sowie weitere Schaumverstärker. Der Kapselinhalt muss im wesentlichen wasserfrei sein. Detergenzienzusammensetzungen dieser Art sind für den Einsatz in Wasch- bzw. Spülmaschinen aufgrund ihrer starken Schaumbildung und der unzureichenden Waschleistung völlig ungeeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

Insbesondere ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Detergenzien enthaltende Kapseln bereitzustellen, die neben einer hohen Konzentration waschaktiver Substanzen, eine hervorragende Waschleistung, gute biologische Abbaubarkeit und hohe Stabilität und Lagerdauer aufweisen. Die

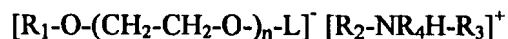
Kapseln sollen sich durch alle bekannten Verkapselungstechnologien herstellen lassen und sich insbesondere für die Verkapselung im Rotary-Die-Verfahren eignen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Detergentien enthaltende Kapsel bereitzustellen, deren Inhaltsstoff eine möglichst hohe Schwelle hinsichtlich allergenen und reizenden Reaktionen beim Menschen aufweist.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Detergenzienzusammensetzung bereitzustellen, die sich für das Verkapseln und für langzeitstabile Kapseln eignet, auch wenn der Wassergehalt grösser als 5 Gew.% bezogen auf das Gewicht des Kapselinhalts ist.

Diese Aufgaben werden gelöst durch die Kennzeichen der unabhängigen Ansprüche 1.

Insbesondere werden Sie gelöst durch eine Detergentien enthaltende Kapsel zum Freisetzen von Detergentien während eines Reinigungsprozesses, welche mindestens ein Tensid der Formel



mit einem Molekulargewicht von mindestens 200 g/mol bevorzugt mindestens 300 g/mol enthält, wobei

R₁ für einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen steht ,

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 8 ist

L für -SO₃ steht

R₂ eine lineare oder verzweigte gesättigte Alkohol-Gruppe ist mit Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 10 und mindestens einer Hydroxylgruppe,

R₃ und R₄ gleich oder ungleich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, linearen und/oder verzweigten Alkohol-Gruppen mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 1 bis 10 und mindestens einer Hydroxygruppe und linearen und/oder verzweigten Alkylgruppen mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 1 bis 10.

Das Tensid kann dabei sowohl in der Kapselhülle als auch im Kapselfüllgut bzw. in beiden gleichzeitig vorhanden sein. Die Anwesenheit im Kapselhüllmaterial kann sich dabei vorteilhaft hinsichtlich der Reduzierung von Elastizitätsverlusten der Kapselhülle auswirken.

Detergenzien und insbesondere die darin enthaltenen Tenside müssen, um für eine Verkapselung in wasserlöslichen bzw. -dispergierbaren Kapselmaterialien in Frage zu kommen, ganz spezifische Anforderungen hinsichtlich des Molekulargewichts, der Molekülform, dem pH-Wert, dem Wassergehalt, der Viskosität und der chemischen Reaktivität genügen. Dies hat sich bei Untersuchungen der Anmelderin herausgestellt.

Diese Anforderungen müssen aus Gründen

- der Kompatibilität des Kapselmaterials mit der Kapselhülle,
- der Kompatibilität mit anderen Komponenten im Detergenz,
- der Lagerstabilität der Kapsel,
- der biologischen Abbaubarkeit,
- dem Auflöse- und Freisetzungsverhalten in Wasser
- der Waschaktivität
- der Verkapselungstechnologien und
- der Anwendbarkeit für den Verbraucher (geringes Gewicht, platzsparend).

erfüllt sein.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die Fettalkohol-polyethylenglycol-ethersulfat-alkanolammoniumsalze der obigen Formel die aufgeführten Kriterien nahezu ideal erfüllen.

Die Alkanolammoniumsalze sind darüberhinaus löslich oder dispergierbar in hydrophilen Lösungsmitteln, wie Wasser und Polyolen, wie z.B. Polyethylenglycol. Letzteres wird bevorzugt als Trägermaterial den Kapselinhaltsstoffen zugesetzt. Die gute Löslichkeit des Tensids in Wasser gewährleistet seine problemlose Verteilung in der Waschflotte, sobald die Kapselhülle ihren Inhaltstoff im Wasser freigesetzt hat.

Unter den Begriffen Detergenz, Detergenzien bzw. Detergenzienzusammensetzung sollen Substanzen verstanden werden, die entweder alleine oder in Mischung mit anderen Verbindungen den Arbeitsbedarf bei einem Reinigungsprozess verringern.

Detergenzienzusammensetzungen werden in den unterschiedlichsten industriellen und privaten Bereichen verwendet. Einen grossen Einsatz finden Detergenzien im Bereich der Waschmittelindustrie als Wasch-, Vor- oder Nachbehandlungsmittel.

Der Begriff Waschmittel ist die Bezeichnung für die beim Waschen von Textilerzeugnissen benötigten, in Form von Stücken, Pulvern, Pasten oder Flüssigkeiten handelsüblichen Hilfsmittel, die im Allgemeinen in mechanisch kräftig bewegten wässrigen Lösungen eingesetzt werden. Jede Detergenzienzusammensetzung und insbesondere jedes Waschmittel enthält einen bestimmten Gehalt an Tensiden, die je nach Verwendungszweck mit einer Anzahl anderer Substanzen kombiniert werden können. Für Waschmittel lassen sich die anderen Substanzen in folgende Gruppen gliedern, Builder, Bleichkomponenten, optische Aufheller, Enzyme, Stabilisatoren, Aktivatoren, Stellmittel, Parfüms, Farbstoffe und Hilfsstoffe, zu letzteren zählen z.B. Vergrauungs-, Korrosions- und Schaum-inhibitoren. Zur Definition dieser Begriffe sowie auf den Begriff der Waschaktivität sei auf Römpp, Chemielexikon, Eds. J. Falbe, M. Regitz, Georg Tieme Verlag, Stuttgart, 9. Auflage verwiesen. Der Tensidanteil an der Gesamtzusammensetzung ist abhängig vom Einsatzzweck.

Tenside sind Substanzen, die die Grenzflächenspannung herabsetzen. Sie verfügen über einen charakteristischen Aufbau und weisen mindestens eine hydrophile und mindestens eine hydrophobe funktionelle Gruppe auf. Nach ihrem Aufbau unterscheidet man Anionentenside, Kationentenside, Nicht-ionische Tenside (Niotenside) und Amphotenside. Anionische Tenside weisen als hydrophile, funktionelle Gruppen in der Regel Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen auf, während Kationentenside in den allermeisten Fällen durch das Vorhandensein einer quartäreren Ammonium-Gruppe gekennzeichnet sind. Ampholytische Tenside enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen, die abhängig vom pH-Wert, sich entweder wie Anionen- oder wie Kationentenside verhalten. Niotenside sind durch das Vorhandensein von Polyetherketten gekennzeichnet. An dieser Stelle sei auf die zahlreichen Publikationen über Tenside, ihrem chemischen Aufbau und Funktionsweise verwiesen (Römpp Chemielexikon Eds. J. Falbe, M. Regitz, Georg Tieme Verlag, Stutt-

gart, 9. Auflage; Die Tenside, K. Kosswig, H. Stache, Carl Hanser Verlag, München Wien, 1993; G. Gawalek, Akademie Verlag Berlin, 1975).

Bevorzugt kommen die Fettalkohol-polyethylenglycol-ethersulfat-alkanolammoniumsalze der obigen Formel zur Anwendung, bei denen der Rest R_1 linear und ungesättigt ist mit einer Anzahl Kohlenstoffatome in einem Bereich von 10 bis 18, bevorzugt in einem Bereich von 12 bis 14.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Rest R_1 linear und gesättigt, womit eine problemlose biologische Abbaubarkeit gewährleistet ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist R_1 linear und gesättigt mit mindestens einer Hydroxylgruppe.

Besonders vorteilhaft in Hinblick auf die Emulgierbarkeit werden insbesondere solche Tenside der obigen Formel eingesetzt, welche eine Polyethylenglycolkette $-(CH_2-CH_2-O-)_n$ mit $n=2$ bis $n=5$ und noch vorteilhafter in einem Bereich von $n=2$ bis $n=3$ aufweisen.

Der Rest R_2 hat bevorzugt eine Anzahl Kohlenstoffatome in einem Bereich von 2 bis 5 und noch bevorzugter 3 oder 4. Im Gegensatz zu den im Stand der Technik beschriebenen Aminsalzen sorgen die Alkanolaminsalze zum einen durch ihr höheres Molekulargewicht, zum anderen durch die kleinere Beweglichkeit des Kations für keine bzw. stark verringerte Diffusion des Tensids in das Kapselhüllmaterial und sorgen damit zusätzlich für die Langzeitstabilität der Detergenzien enthaltenden Kapsel.

Die Reste R_3 und R_4 können gleich oder ungleich sein und ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Alkoholgruppen mit einer Anzahl Kohlenstoffatome in einem Bereich von 2 bis 5, bevorzugt von 3 bis 4. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten R_2 , R_3 und R_4 nur je eine Hydroxylgruppe. Sind einer oder beide der Reste ungleich Wasserstoff, so verringert dies zusätzlich die Diffusion des Tensids in die Kapselhülle.

Mit dem Begriff „langzeitstabil“ sind solche Kapseln der vorliegenden Erfindung gemeint, die über einen Zeitraum von mindestens 6 Monaten, bevorzugt mindestens 24 Monaten weitestgehend ihre Funktion und auch im wesentlichen ihre Form behalten. Mit „im wesentlichen“ soll eine Veränderung der Form und Grösse der Kapsel weitestgehend ausgeschlossen werden. Insbesondere behalten die Schweissnähte aus dem Verkapselungsprozess ihre Dichtigkeit. Desweiteren darf die Elastizität der Gelatinehülle durch die Inhaltsstoffe über die Lagerdauer nicht wesentlich verändert werden. Für die bestimmungsgemässe Anwendung muss auch die Auflösung der Gelatine in der Waschflotte über die gesamte Lagerzeit gewährleistet bleiben.

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel werden diejenigen Ammoniumsalze der obigen Formel eingesetzt, bei welchen das Kation $[R_2-NR_4H-R_3]^+$ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Monoisopropanolammonium-, N,N-Diisopropanolammonium- und N,N,N-Triisopropanolammoniumverbindung ist. Die Verzweigung des Alkohols reduziert die Beweglichkeit des gesamten Tensids ebenfalls.

Besteht das zu diesen erfindungsgemäss bevorzugt eingesetzten Kationen gehörende Anion zusätzlich aus einer Polyethylenglykolkette mit $n=2$ und einem Rest R_1 , der ungesättigt und linear ist mit einer Anzahl Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 12 bis 14, so treffen fast alle der aufgelisteten Anforderungen für die Herstellung und Langzeitstabilität von Detergenzien enthaltenden Kapseln in nahezu idealer Weise zusammen.

Fettalkohol-(C_{12} - C_{14})polyethylenglycol-(2 EO)ethersulfat-mono-, di- oder triisopropanolammoniumsalze eignen sich durch ihre rheologischen Eigenschaften bestens zur Verkapselung. Die Fliesskurve entspricht der einer Newton'schen Flüssigkeit, d.h. die Viskosität ist unabhängig vom Schergefälle. Dies ist vorteilhaft für jeden Verkapselungsprozess, insbesondere jedoch für den Rotary-Die-Prozess. Durch die hohe Molmasse, die beim Monoisopropanolammoniumsalz bei 438 g/mol und beim Trisopropanolammoniumsalz bei 558g/mol liegt, verhalten sich diese Tenside inert zum Kapselmaterial. Eine Diffusion des Tensids in das Kapselmaterial findet nicht bzw. nicht in dem Ausmass statt, welche die Lagerstabilität der Kapsel herabsetzt. Die Dichte beträgt bei beiden bei 20°C ungefähr 1,0 g/ml, die Tenside eignen sich deshalb ohne zusätzliche Aufbereitungsschritte für die Verarbeitung mittels Pumpen, wie sie z. B. beim Rotary-Die-Prozess für das Einspritzen des Kapselfüllguts eingesetzt werden. Der pH-Wert zwischen 6 und 8 sorgt zum einen zusätzlich für

ein inertes Verhalten gegenüber den meisten Kapselhüllmaterialien, zum anderen ist das Tensid bei Hautkontakt wenig aggressiv. Die biologische Abbaubarkeit genügt mit einer biologischen Abbaubarkeit von mindestens 90% den Anforderungen der Deutschen Richtlinienverordnung zum Wasch- und Reinigungsmittelgesetz. Weiterhin zeigen sie sich weitestgehend unempfindlich gegen Wasserhärte, d.h. neigen auch bei hohen Ca^{2+} und Mg^{2+} -Konzentrationen nicht zum Ausflocken.

Die Fettalkohol-polyethylenglycol-ethersulfat-alkanolammoniumsalze für die vorliegende Erfindung und insbesondere die drei Isopropanolammoniumsalze sind mit weniger als 1 Gew.% Wasser bezogen auf das Gesamtgewicht des Tensids herstell- und verarbeitbar. Der Gehalt an waschaktiven Substanzen beträgt in der Regel mehr als 70 Gew.% des Tensidgewichts. Einen besonders hohen Gehalt an waschaktiven Substanzen und damit besonders gut geeignet zur Herstellung hochkonzentrierter Detergenzien enthaltender Kapseln weisen das Fettalkohol-(C12-C14)polyethylenglycol-(2EO)ethersulfat-monoisopropanolammoniumsalz mit 82 bis 88 Gew.% und das entsprechende triisopropanolammoniumsalz mit 78 bis 90 Gew.% bezogen auf Tensidgewicht auf. Somit lassen sich insbesondere mit letzteren Tensiden Kapseln herstellen, von denen mindestens 70 Gew.%, bevorzugt mindestens 80 Gew.% und noch bevorzugter mindestens 90 Gew.% der Kapsel bezogen auf das Gesamtgewicht der Kapsel waschaktiv sind.

Mit Fettalkohol-(C₁₂-C₁₄)polyethylenglycol-(2 EO)ethersulfat-mono- und triisopropanolammoniumsalze können bei Bedarf im wesentlichen wasserfreie Detergenzien enthaltende Kapseln hergestellt werden. Es sind jedoch auch Detergentienfüllungen mit einem Wassergehalt bis 10 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Kapselfüllung, bevorzugt bis 8 Gew.% und noch bevorzugter bis 6 Gew.% Wasser verkapselbar, ohne dass es zu Stabilitätsverlusten der Kapselhülle kommt. Die spezielle Molekülstruktur dieser Tenside sorgt durch ein micellares System für ein stabiles "Netzwerk", ohne dass es zur Phasentrennung von Tensid und Wasser innerhalb der Kapsel kommt. Ein höherer Wassergehalt ist besonders in Kurzwasch- und Niedertemperaturwaschprogrammen in vielen Fällen hilfreich, da es das Löse- und Dispergierverhalten der Tenside nach Freisetzung aus der Kapsel in der Waschflotte erleichtert.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Detergenzien enthaltende Kapsel, welche neben den Fettalkohol-polyethylenglycol-ethersulfat-alkanolammoniumsalzen der obigen Formel zusätzlich mindestens ein Tensid aus der Klasse der Nicht-ionischen Tenside enthält. Be-

sonders Fettalkohol-(C₁₂-C₁₄)polyethylenglycol-(2 EO)ethersulfat-mono oder triisopropanolammoniumsalze eignen sich für eine Mischung mit Nicht-ionischen Tensiden. Obwohl sie in jedem Gewichtsverhältnis miteinander mischbar sind, sollte die Mischung bevorzugt in einem Verhältnis Nicht-ionisches Tensid zu Mono- bzw. Trisopropanolammoniumsalz von 10:1 bis 1:10 und bevorzugt von 5:1 bis 1:5 und noch bevorzugter von 1:2 bis 2:1 enthalten. Die Mischungen erbringen exzellente Waschleistungen und ein hervorragendes Emulgiervermögen. Bevorzugte Vertreter der Nicht-ionischen Tenside sind gesättigte und/oder ungesättigte ethoxylierte (5 bis 20 EO) Fettalkohole (C₁₂-C₁₈). Nicht-ionische Tenside können aufgrund der grossen Variabilität ihrer Grundkörper und ihres Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsgrad an besondere Praxisbedingungen angepasst werden. Auch die Nicht-ionischen Tenside sollten Molmassen grösser gleich 200 g/mol aufweisen, um die Stabilität der Hülle nicht zu gefährden. Diese Nicht-Gefährdung der Kapselhülle ist eine Bedingung für alle Komponenten der verkapselten Detergenzienzusammensetzung. Sie sollten hinsichtlich ihrer Menge, ihrer Beweglichkeit und ihres Molekulargewichts so ausgewählt werden, dass sie die Dichtigkeit und die Langzeitstabilität der erfindungsgemässen Kapsel nicht herabsetzen.

Als Kapselhüllmaterial sind grundsätzlich alle wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren nativen und/oder physikalisch und/oder chemisch modifizierten Naturstoffe und ihre Mischungen einsetzbar, sofern aus ihnen eine Kapsel hergestellt werden kann. Bevorzugt sind die Naturstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Gelatine, Stärken, Galaktomannane, Cellulose, Alginat, Carrageenan und Mischungen derselben.

Unter dem Begriff chemisch modifizierte Naturstoffe fallen alle veränderten Naturstoffe, die mit Hilfe von chemischen Reaktionspartnern oder Enzymen hervorgerufen worden sind, unabhängig davon, ob die Chemikalie bzw. Teile der Chemikalie nach erfolgter Modifizierung im Naturstoff verbleiben, wie z.B. im Fall der Carboxymethylierung von Stärke oder Cellulose. Durch Säuren, Laugen oder Enzyme hervorgerufene Depolymerisierungen der Naturstoffe soll ebenfalls unter dem Begriff chemische Modifizierung fallen. Als physikalische Modifizierung sollen z.B. Depolymerisationen der Naturstoffe verstanden werden, die durch Einwirkung von Hitze und/oder mechanischer Kräfte wie z.B. Scherkräfte zustande kommen.

Auch Mischungen mit synthetischen Polymeren, wie den Derivaten der Acrylsäure, Alkylenvinylreste, Vinylalkohole und Vinylidenchlorid können eingesetzt werden.

Je nach Verkapselungstechnologie kann das Kapselhüllmaterial unterschiedliche Mengen verschiedener Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Weichmacher, anorganische Füllstoffe, Pigmente, Vernetzungsmittel, etc.

Wenn die Kapsel ein Waschmittel enthält, besteht die Hülle besonders vorteilhaft aus Gelatine. In dieser Form erfüllt die Gelatine eine Doppelfunktion, zum einen wirkt sie als umweltfreundliche "Einmalverpackung" und zum anderen als Vergauungsinhibitor in der Waschflotte. Vergauungsinhibitoren sind Substanzen, die dem Wiederaufziehen bereits abgelöster und in der Waschflotte emulgierter Schmutzpartikel auf die Faser verhindern.

Teil der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Detergenzien enthaltenden Kapseln, welche mindestens ein Tensid der Formel $[R_1-O-(CH_2-CH_2-O)_n-L]^- [R_2-NR_4H-R_3]^+$ umfassen mit einem Molekulargewicht von mindestens 200 g/mol, bevorzugt mindestens 300 g/mol, wobei R_1 für einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen steht, n eine ganze Zahl zwischen 1 und 8 ist

L für $-SO_3$ steht

R_2 eine lineare oder verzweigte Alkohol-Gruppe ist mit Kohlenstoffen im Bereich von 1 bis 10 und mindestens einer Hydroxylgruppe,

R_3 und R_4 gleich oder ungleich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, linearen und/oder verzweigten Alkoholen-Gruppen mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 1 bis 10 und mindestens einer Hydroxygruppe und linearen und/oder verzweigten Alkylgruppen mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 1 bis 10.

Gegebenenfalls wird das Tensid mit weiteren Tensiden und Zusatzstoffen je nach Verwendungszweck gemischt und mittels des Rotary-Die-Prozesses verkapselt.

Der Rotary-Die-Prozess funktioniert besonders vorteilhaft, wenn die Kapselhülle Gelatine und/oder native, physikalisch oder chemisch modifizierte Stärke alleine oder in Mischungen mit Gelatine enthält. Der Rotary-Die-Prozess wurde von Scherer in den 30er Jahren dieses Jahrhunderts patentiert und in zahlreichen Publikationen beschrieben. Die Kapsel, Grundlagen, Technologie und Biopharmazie einer modernen Arzneiform, Eds., W. Fahrig, K. Hofer, Wissenschaftliche Verlagsge-

sellschaft Stuttgart, 1983. Die Kapselwand wird aus zwei vorab aus einem Gelatineband herausgestanzten Gelatinehälften unter Hitzeeinwirkung verschweisst. Zwei endlos Gelatinebänder werden durch zwei benachbarte im gegenläufigen Sinn rotierende Rollen oder Walzen mit Aussparungen geführt. Während das Gelatineband in die Aussparungen gepresst und somit die Kapselhälften geformt werden, wird die pump- und spritzbare Kapselfüllung in die im unteren Teil bereits verschweisste Kapsel mittels eines Ventils exakt dosiert. Die Form und Grösse der Kapsel ist somit abhängig von den Aussparungen in den Walzen. Konsequenterweise soll unter dem Begriff Kapsel nicht nur die typischen Kapselformen verstanden werden, sondern auch jede andere Detergenzien enthaltende Form, wie z.B. Figuren, Kugeln, etc.

Besonders vorteilhaft kann der Rotary-Die-Prozess zur Herstellung Detergenzien enthaltender Kapsel dann eingesetzt werden, wenn das Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Fettalkohol-(C₁₂-C₁₄)polyethylenglycol-(2 EO)ethersulfat-monoisopropanolammoniumsalz, Fettalkohol-(C₁₂-C₁₄)polyethylenglycol-(2 EO)ethersulfat-diisopropanolammoniumsalz und Fettalkohol-(C₁₂-C₁₄)polyethylenglycol-(2 EO)ethersulfat-triisopropanolammoniumsalz. Die bereits erwähnten Stoffeigenschaften, wie das Fliessverhalten, die Dichte von nahezu 1 bei 20°C, das hohe Molgewicht, der neutrale pH-Wert machen sie für den Rotary-Die-Prozess besonders geeignet. Die Stabilität der Kapselhülle und insbesondere einer Gelatinehülle sowie die Schweissbarkeit derselben wird durch die Kapselfüllung, welche diese Tenside umfasst z.B. durch Nachtropfen oder Fadenziehen nicht beeinträchtigen.

Detergenzien enthaltende Kapseln können darüber hinaus auch mit jedem anderen geeigneten Prozess, wie z.B. Spritzgiessen, Tauchverfahren, Mikroverkapselung, etc. hergestellt werden. Werden die Detergenzien der obigen Formel durch Zusatzstoffe in hochpastöse oder feste Zustandsform überführt, so eignen sich auch Steckkapseln bevorzugt zum Verkapseln dieser Detergenzienzusammensetzung. Unter Verwendung von Zusatzaggregaten zu Maschinen, die auf das Füllen von Steckkapseln ausgerichtet sind, können diese auch mit flüssigen erfindungsgemässen Detergenzienzusammensetzungen befüllt sein.

Die vorliegende Erfindung wird anhand nachfolgender Beispiele illustriert:

Beispiel 1: Gehalt an waschaktiven Substanzen 90%

TIPA / Laurylalkohol-polyethylenglycol-(3EO)-ethersulfat-triisopropanolamin	90%
PEG400	6%
Enzyme	2%
Parfüm	2%

Beispiel 2: Gehalt an waschaktiven Substanzen 85%

MIPA / Laurylalkohol-polyethylenglycol-(2EO)-ethersulfat-monoisopropanolamin	85%
Wasser	8%
PEG400	3%
Enzyme	2%
Parfüm	2%

Beispiel 3 : Gehalt an waschaktiven Substanzen 75%

Laurylalkoholpolyethylenglycol-(2 EO)-ethersulfat-triisopropanolammoniumsalz	40%
Fettalkoholethoxylat (7 EO)	20%
Marlipal 24/70, Condea Chemie GmbH	
Fettalkoholethoxylat (4 EO)	15%
Marlipal 24/40, Condea Chemie GmbH	
Silikonentschäumer	2%
Parfüm	1%
Enzyme	2%
PEG 200	10%

Beispiel 4: Gehalt an waschaktiven Substanzen**88%**

Laurylalkohol-polyethylenglycol-(2 EO)ethersulfat- monoisopropanolamin	50%
Fettalkoholethoxylat (4 EO):	15%
Marlipal 24/40	
Ethanolamin	15%
Kokospalmkernsäure	8%
Parfüm	2%
PEG 200	10%

Beispiel 5: Gehalt an waschaktiven Substanzen 90%

TIPA / Laurylalkohol-polyethylenglycol-(3EO)- ethersulfat- triisopropanolamin	90%
PEG400	8%
Parfüm	2%

Die Detergenzienzusammensetzung der Beispiele 1 und 4 wurden in einer Menge von 20 g mittels des Rotary-Die-Verfahrens in runde Weichgelatine kapseln mit einem Durchmesser von 35 mm eingeschlossen.

Die Detergenzienzusammensetzungen der Beispiele 2 und 3 wurden in Mengen von 30 g mittels Rotary-Die-Verfahren in runden Weichgelatine kapseln mit einem Durchmesser von 42 mm eingeschlossen.

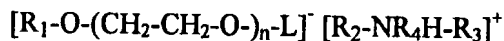
Die Zusammensetzung von Beispiel 5 wurde in einer spritzgegossenen Stärkekapsel eingeschlossen. Die Resultate bezüglich Waschaktivität der Inhaltsstoffe und Lagerstabilität der Kapsel entsprachen den Resultaten der Gelatine kapsel

Die Lagerstabilität der Kapseln bei vollständigem Erhalt der Waschkraft des Inhaltstoffes wurde über einen Zeitraum von sechs Monate getestet und zeigte keinerlei Verschlechterung in dieser Zeitraum.

Die Waschleistung wurde überprüft anhand von EMPA (Eidgenössische Materialprüfanstalt, Dübendorf und St. Gallen, Schweiz) Testmaterialien. Hierfür wurden standardisiert künstlich angeschmutzte Testgewebe (Bezug: EMPA) mit den verkapselten Detergenzienzusammensetzungen gemäss der Beispiele gegen EMPA-Referenzwaschmittel sowie gegen im Handel befindlichen Waschmitteln unter gleichgehaltenen, automatisierten Waschverhältnissen (60°C, Vollwaschgang) geprüft. Die eingesetzten Mengen ergaben sich gemäss Dosierempfehlung der Hersteller für 4 kg Wäsche (Baumwollgewebe) bzw. einer erfindungsgemässe Detergenzien enthaltene Kapsel. Es zeigte sich, dass sich die verkapselten Konzentrate der Beispiele 1 bis 5 bei verschiedenen Verschmutzungen sehr ausgewogen verhalten und in allen Fällen mindestens gleich gute Waschresultate wie die Referenzwaschmittel ergeben.

Patentansprüche

1. Detergenzien enthaltende Kapsel zum Freisetzen von Detergenzien während eines Reinigungsprozesses umfassend mindestens ein Tensid der Formel



mit einem Molekulargewicht von mindestens 200 g/mol bevorzugt mindestens 300 g/mol wobei

R₁ für einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen steht ,

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 8 ist

L für -SO₃ steht

R₂ eine lineare oder verzweigte Alkohol-Gruppe ist mit Kohlenstoffen im Bereich von 1 bis 10 und mindestens einer Hydroxylgruppe,

R₃ und R₄ gleich oder ungleich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

Wasserstoff, linearen und/oder verzweigten Alkohol-Gruppen mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 1 bis 10 und mindestens einer Hydroxygruppe, und linearen und/oder verzweigten Alkylgruppen mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 1 bis 10.

2. Kapsel, umfassend mindestens ein Tensid gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ linear und ungesättigt ist mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 10 bis 18, bevorzugt in einem Bereich von 12 und 14.
3. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ linear und gesättigt ist mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 10 bis 18, bevorzugt in einem Bereich von 12 bis 14.
4. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ linear und gesättigt ist mit mindestens einer Hydroxylgruppe.
5. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass n in einem Bereich liegt von 2 bis 5, bevorzugt von 2 bis 3 .

6. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 Kohlenstoffatome in einem Bereich von zwei bis fünf, bevorzugt von drei bis vier, aufweist.
7. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 und/oder R_4 Kohlenstoffatome in einem Bereich von zwei bis fünf, bevorzugt von drei bis vier aufweist.
8. Detergenzien enthaltende Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass R_2 , R_3 und R_4 je eine Hydroxylgruppe aufweisen
9. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass $[R_2-NR_4H-R_3]^+$ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Monoisopropanollammonium-, N,N Diisopropanollammonium- oder N,N,N Triisopropanollammoniumverbindung ist.
10. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass n gleich 2 und R_1 ungesättigt und linear ist mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von zwölf bis vierzehn.
11. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid eine Molmasse von mindestens 400 g/mol, bevorzugt von 500 g/mol aufweist.
12. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 70%, bevorzugt mindestens 80% und noch bevorzugter mindestens 90 % der Kapsel waschaktiv ist bezogen auf das gesamte Gewicht des Füllguts.
13. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass die Kapselfüllung einen Wassergehalt bis 10 Gew.% bezogen auf das

Gewicht des Kapselinhalts, bevorzugt bis 8Gew.% und noch bevorzugter bis 6 Gew.% enthält.

14. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich nichtionische Tenside vorhanden sind und das Gewichtsverhältnis Nicht-ionisches Tensid zu besagtem Tensid 10:1 bis 1:10, bevorzugt 5: 1 bis 1:5 und noch bevorzugter 1:2 bis 2:1 beträgt..
15. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Kapselhülle wasserlösliche und/oder wasserdispersierbare native und/oder physikalisch und/oder chemisch modifizierte Naturstoffe und ihre Mischungen enthält.
16. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Naturstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Gelatine, Stärken und Alginaten, Carrageenan und Mischungen aus denselben.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00 C11D1/29 C11D1/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 597 885 A (BERRY IRA R ET AL) 1 July 1986 (1986-07-01) cited in the application claims 1,3,6,8-10 example	1,3,5-7, 11-13, 15,16
A	column 2, line 29 - line 45	2,4, 8-10,14
X	US 5 573 756 A (LAMBRECHTS JOHN) 12 November 1996 (1996-11-12) claims 1,9,12 examples	1,6-8, 15,16
A	column 2, line 65 -column 3, line 22 column 5, line 37 -column 6, line 40 --- -/--	2-5,9-14



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 2000

Date of mailing of the international search report

27/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neys, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04981

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 879 874 A (HENKEL KGAA) 25 November 1998 (1998-11-25) claims page 3, line 54 -page 4, line 3 page 5, line 37 -page 6, line 47 ---	1-16
Y	EP 0 656 416 A (HÜLS AG) 7 June 1995 (1995-06-07) claims page 5, line 50 -page 6, line 10 ---	1-16
A	EP 0 261 754 A (SCHERER LTD R P) 30 March 1988 (1988-03-30) cited in the application the whole document -----	1-13,15, 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04981

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4597885	A	01-07-1986	NONE	
US 5573756	A	12-11-1996	NONE	
EP 0879874	A	25-11-1998	DE 19721708 A	26-11-1998
EP 0656416	A	07-06-1995	DE 4341050 A JP 7224295 A	08-06-1995 22-08-1995
EP 0261754	A	30-03-1988	GB 2192404 A AT 67086 T DE 3772915 A	13-01-1988 15-09-1991 17-10-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04981

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D17/00 C11D1/29 C11D1/83

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 597 885 A (BERRY IRA R ET AL) 1. Juli 1986 (1986-07-01) in der Anmeldung erwähnt. Ansprüche 1,3,6,8-10 Beispiel	1,3,5-7, 11-13, 15,16
A	Spalte 2, Zeile 29 - Zeile 45	2,4, 8-10,14
X	US 5 573 756 A (LAMBRECHTS JOHN) 12. November 1996 (1996-11-12) Ansprüche 1,9,12 Beispiele	1,6-8, 15,16
A	Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 22 Spalte 5, Zeile 37 - Spalte 6, Zeile 40	2-5,9-14
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. September 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neys, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04981

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 879 874 A (HENKEL KGAA) 25. November 1998 (1998-11-25) Ansprüche Seite 3, Zeile 54 -Seite 4, Zeile 3 Seite 5, Zeile 37 -Seite 6, Zeile 47 ----	1-16
Y	EP 0 656 416 A (HÜLS AG) 7. Juni 1995 (1995-06-07) Ansprüche Seite 5, Zeile 50 -Seite 6, Zeile 10 ----	1-16
A	EP 0 261 754 A (SCHERER LTD R P) 30. März 1988 (1988-03-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-13,15, 16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04981

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4597885	A	01-07-1986	KEINE		
US 5573756	A	12-11-1996	KEINE		
EP 0879874	A	25-11-1998	DE	19721708 A	26-11-1998
EP 0656416	A	07-06-1995	DE	4341050 A	08-06-1995
			JP	7224295 A	22-08-1995
EP 0261754	A	30-03-1988	GB	2192404 A	13-01-1988
			AT	67086 T	15-09-1991
			DE	3772915 A	17-10-1991